



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**
DE 44 40 819 A 1

②1 Aktenzeichen: P 44 40 819.6
②2 Anmeldetag: 15. 11. 94
④3 Offenlegungstag: 24. 5. 95

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 20/20
C 08 F 20/36
C 08 F 20/50
C 08 F 20/38
G 03 F 7/028
C 08 G 63/91
C 08 G 18/83
C 08 G 63/672
C 08 G 18/67
C 09 D 133/14
C 09 D 167/07
C 09 D 175/16
// C09J 4/02, C08G
63/16, 63/40, 18/10,
18/48

DE 44 40 819 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
19.11.93 CH 3465/93

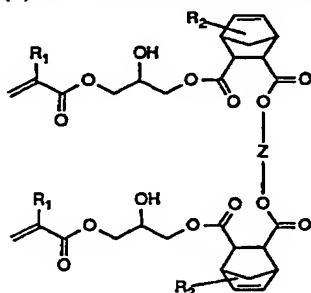
⑦1 Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦2 Erfinder:
Steinmann, Bettina, Dr., Praroman, CH; Schulthess,
Adrian, Dr., Tentlingen, CH; Wolf, Jean-Pierre, Dr.,
Courtaman, CH; Hunziker, Max, Dr., Düringen, CH

⑦4 Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80331 München

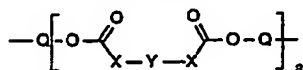
⑤4 Photoempfindliche Zusammensetzungen

⑤7 Zusammensetzungen, enthaltend
(a) ein Diacrylat oder Dimethacrylat der Formel I



(I).

worin R₁ Wasserstoff oder Methyl ist,
R₂ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl bedeutet
und
Z für einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen,
aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2-18 Kohlen-
stoffatomen oder für einen Rest der Formel II



(II).

steht, worin
Y einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen, aroma-
tischen oder araliphatischen Rest mit 2-18 Kohlenstoffato-
men darstellt,

X eine direkte Bindung oder -NH- bedeutet,
Q für den Rest eines aliphatischen, cycloaliphatischen,
aromatischen oder araliphatischen Diols oder eines Polyal-
kylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-
Gruppen steht und a eine Zahl von 0 bis 20 ist;
(b) ein Polythiol der Formel III mit einem Molekulargewicht
zwischen 80 und 20000
A-(SH)_n
worin A einen n-valenten organischen Rest ohne reaktive
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt und n
eine ganze Zahl von 2 bis 20 ist; und
(c) einen Photoinitiator,
zeichnen sich durch eine hohe Photoempfindlichkeit und
einen niedrigen Curl-Faktor aus und eignen sich insbesonde-
re zur Herstellung von dreidimensionalen Formkörpern mit-
tels Stereolithographie.

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 03.95 508 021/394

14/42

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft photoempfindliche Zusammensetzungen, ein Verfahren zum Polymerisieren dieser Zusammensetzungen mittels aktinischer Bestrahlung, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur Herstellung von photopolymerisierten Schichten, insbesondere von dreidimensionalen Gegenständen, die aus mehreren photopolymerisierten Schichten aufgebaut sind.

An strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, die zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie geeignet sind, werden hohe Anforderungen gestellt. Solche Harzgemische sollten eine niedrige Viskosität und eine hohe Photoempfindlichkeit aufweisen. Weiterhin ist es wünschenswert, die bei der schichtweisen Photopolymerisation auftretenden Schrumpfungsprozesse zu minimieren, d. h. der sogenannte Curl-Faktor sollte möglichst niedrig sein. Der Curl-Faktor ist in der Stereolithographie ein bekanntes Maß, um die bei der Aushärtung auftretenden Schwundphänomene verschiedener Mischungen miteinander zu vergleichen (siehe z. B. "Proceedings Second International Conference on Rapid Prototyping", Dayton, Ohio (1991)).

Die vorgehärteten Formkörper (Grünlinge) sollten eine hohe Grünfestigkeit (green strength), d. h. hohen Elastizitätsmodul und Bruchfestigkeit, besitzen. Außerdem ist es wünschenswert, daß die ausgehärteten Formkörper eine hohe Flexibilität aufweisen.

Diese verschiedenen Anforderungen sind jedoch nur schwer miteinander in Einklang zu bringen.

So werden beispielsweise in der EP-A 425 441 flüssige Harzsysteme auf Basis verschiedener Acrylate bzw. Methacrylate für die Stereolithographie beschrieben. Diese Gemische weisen niedrige Curl-Faktoren auf und ergeben bei der Vorhärtung mittels Laserstrahlen Grünlinge mit hoher Grünfestigkeit und nach der Aushärtung hartelastische Gegenstände, deren Flexibilität jedoch für gewisse Anwendungen unzureichend ist.

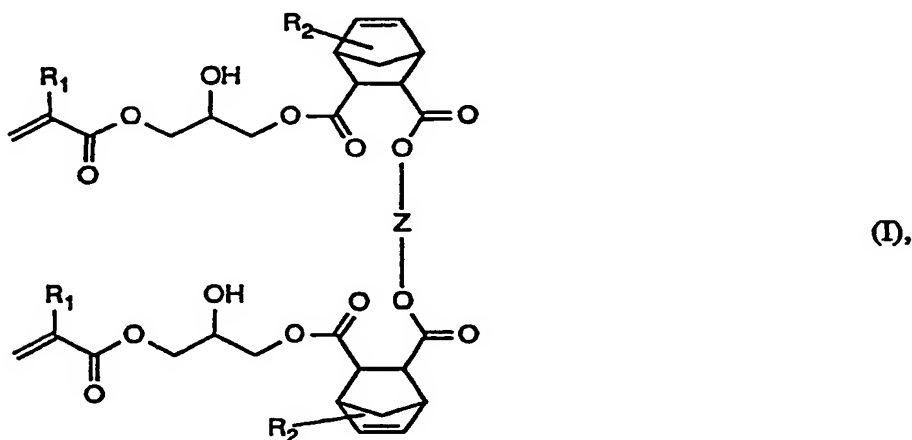
Photoempfindliche Zusammensetzungen auf Basis von Polythiolen und En-Verbindungen (Verbindungen mit isolierten C—C-Doppelbindungen), wie z. B. in den US-Patenten 4 808 638 und 3 908 039 beschrieben, sind für die Stereolithographie aufgrund ihrer geringen Photoempfindlichkeit und Grünfestigkeit ungeeignet. Im US-Patent 4 120 721 werden Zusammensetzungen enthaltend ein Urethanacrylat oder -methacrylat, Vinylmonomere und Polythiole beschrieben, die zur Herstellung von Druckplatten geeignet sind. Für die Stereolithographie ist jedoch der hohe Curl-Faktor dieser Mischungen von Nachteil.

Eine Erniedrigung des Curl-Faktors ist im allgemeinen mit einem Verlust an Photoempfindlichkeit verbunden.

Es wurde nun jedoch gefunden, daß bei Verwendung von spezifischen Norbornen-Acrylaten in Kombination mit Polythiolen Formulierungen mit niedrigem Curl-Faktor erhalten werden, die eine hohe Photoempfindlichkeit aufweisen und zu Formkörpern mit guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere hoher Flexibilität, ausgehärtet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

(a) ein Diacrylat oder Dimethacrylat der Formel I

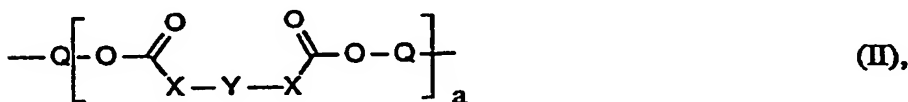


worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl ist,

R₂ Wasserstoff, C₁—C₂₀-Alkyl oder C₂—C₆-Alkenyl bedeutet und

Z für einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2—18 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel II



steht, worin

Y einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2–18 Kohlenstoffatomen darstellt,

X eine direkte Bindung oder —NH— bedeutet,

Q für den Rest eines aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diols oder eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen steht und a eine Zahl von 0 bis 20 ist;

(b) ein Polythiol der Formel III mit einem Molekulargewicht zwischen 80 und 20 000

A—(SH)_n (III),

worin

A einen n-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt und

n eine ganze Zahl von 2 bis 20 ist; und

(c) einen Photoinitiator.

Steht R₂ in der Formel I für C₁–C₂₀-Alkyl oder C₂–C₆-Alkenyl, so kann es sich dabei um verzweigte oder insbesondere um geradkettige Reste handeln.

Beispiele für solche Substituenten sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Vinyl, Prop-1-enyl, Allyl, Methallyl, But-1-enyl oder But-2-enyl.

Die Norbornen-Acrylate der Formel I sind beispielsweise aus der GB-A 1 408 551 oder der EP-A 104 491 bekannt und können nach bekannten Verfahren aus den entsprechenden Nadicanhydriden, Glycidylacrylat oder -methacrylat und den Diolen der Formel HO—Z—OH, worin Z die oben angegebene Bedeutung hat, hergestellt werden.

~~Geeignete Anhydride zur Herstellung der Norbornen-Acrylate der Formel I sind beispielsweise Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (Nadicanhydrid) und insbesondere Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (Methylnadicanhydrid).~~

Geeignete Dirole der Formel HO—Z—OH sind beispielsweise: Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, Hydrochinon, Resorcin, 2,5-Dihydroxytoluol, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S und Polyalkylenglykole, wie z. B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofurandiol.

Weitere geeignete Verbindungen HO—Z—OH sind dihydroxyterminierte Polyester und Polyurethane, die in bekannter Weise aus Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurechloriden bzw. Diisocyanaten und Dihydroxyverbindungen hergestellt werden können.

Geeignete Dihydroxyverbindungen zur Herstellung der dihydroxyterminierten Polyester und Polyurethane sind zum Beispiel die oben angegebenen aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Dirole. Vorzugsweise werden Polyalkylenglykole, wie z. B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofurandiol eingesetzt.

Geeignete Dicarbonsäuren sind im Prinzip alle dem Fachmann zur Herstellung von Polyestern bekannten Verbindungen, wie z. B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Octadecylbernsteinsäure, Adipinsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Die zur Herstellung der dihydroxyterminierten Polyurethane geeigneten Diisocyanate sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Als Beispiele seien genannt: 1,6-Hexandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-, 2,5- und 2,6-Diisocyanatotoluol, Xylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und Isophorondiisocyanat.

Bevorzugte Diisocyanate sind 2,4-Diisocyanatotoluol und Isophorondiisocyanat.

Bevorzugte Komponenten (a) sind Verbindungen der Formel I, worin Z—(CH₂)_x— bedeutet und x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist oder Z für einen Rest der Formel II steht, worin X—NH— bedeutet.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten als Komponente (a) eine Verbindung der Formel I, worin R₁ Wasserstoff ist, R₂ Methyl bedeutet, Z für Dimethylen, Tetramethylen oder einen Rest der Formel II steht, worin Y den Rest des Isophorondiamins oder des 2,4-Diaminotoluols nach dem Entfernen der Aminogruppen darstellt, X für —NH— steht und Q der Rest eines Polyethylenglykols oder eines Polypropylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen ist.

Auch die Polythiole der Formel II sind bekannt und beispielsweise im US-Patent 3 908 039 offenbart. Hierbei handelt es sich um monomere aliphatische, aromatische oder araliphatische Polythiole, die gegebenenfalls Heteroatome wie S, N, O oder P enthalten können, oder um komplexe polymere Verbindungen, die mindestens zwei endständige SH-Gruppen aufweisen. Geeignete Polythiole haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 10 000.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

1,2-Ethandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,10-Dekandithiol, 2,4-Dimercaptotoluol, dimercapto-terminiertes Polyethylen- und Polypropylenglykol und polymeres Ethylcyclohexyldimercaptan.

Wegen ihres geringen Geruchs werden vorzugsweise Ester aus mercaptosubstituierten Carbonsäuren und Di- oder Polyolen eingesetzt.

Bevorzugte Komponenten (b) sind Verbindungen der Formel IV



worin

E einen m-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt, R₃ einen gesättigten aliphatischen Rest mit 2—10 Kohlenstoffatomen und

m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

R₃ steht in der Formel IV vorzugsweise für Methylen, Ethylen Ethyriden oder Propylen, besonders bevorzugt für Ethylen.

E stellt in der Formel IV den m-valenten Rest eines organischen Polyols dar und kann sich sowohl von monomeren Verbindungen, wie beispielsweise Pentaerythrit, als auch von Polyethern, wie z. B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofurandiol, ableiten.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind: Ethylenglykol-bis(thioglykolat), Ethylenglykol-bis(β-mercaptopropionat), Trimethylolpropan-tris(thioglykolat), Trimethylolpropan-tris(β-mercaptopropionat), Pentaerythrit-tetrakis(thioglykolat), Pentaerythrit-tetrakis(β-mercaptopropionat), Polyethylenglykol-bis(β-mercaptopropionat), Polypropylenglykol-bis(β-mercaptopropionat) und Polytetrahydrofurandiol-bis(β-mercaptopropionat).

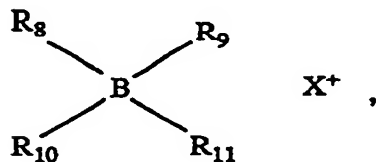
Vorzugsweise werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (a) Verbindungen der Formel IV eingesetzt, worin m für 2 oder 4 steht und E, wenn m gleich 2 ist, den Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen darstellt oder, wenn m gleich 4 ist, den Rest des Pentaerythrits nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen bedeutet.

Besonders bevorzugt als Komponente (b) sind Pentaerythrit-tetrakis(β-mercaptopropionat), Polyethylenglykol-bis(β-mercaptopropionat), Polypropylenglykol-bis(β-mercaptopropionat) und Polytetrahydrofurandiol-bis(β-mercaptopropionat).

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können alle Typen von Photoinitiatoren als Komponente (c) eingesetzt werden, welche bei der entsprechenden Bestrahlung freie Radikale bilden. Typische bekannte Photoinitiatoren sind Benzoin und Benzoinether, wie Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether und Benzoinisopropylether, Benzoinphenylether und Benzoinacetat; Acetophenone, wie Acetophenon, 2,2-Dimethoxyacetophenon, und 1,1-Dichloracetophenon; Benzil, Benzilketale, wie Benzildimethylketal und Benzildiethylketal; Anthrachinone, wie 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-tert-Butylantrachinon, 1-Chloranthrachinon und 2-Amylantrachinon; Triphenylphosphin; Benzoylphosphinoxide, wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Luzirin TPO); Benzophenone, wie Benzophenon und 4,4'-Bis-(N,N'-dimethylamino)-benzophenon; Thioxanthone und Xanthone; Acridinderivate; Phenazinderivate; Quinoxalinderivate oder 1-Phenyl-1,2-propandion-2-O-benzoyloxim; 1-Aminophenylketone oder 1-Hydroxyphenylketone, wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Phenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton und 4-Isopropylphenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton.

Geeignet sind auch Elektronentransfer-Initiatoren vom Typ der Xanthone, wie beispielsweise 2,4,5,7-Tetraiodo-6-hydroxy-9-cyano-3H-xanthen-3-on, die zusammen mit geeigneten Elektrodendonatoren im sichtbaren Bereich des Spektrums eine hohe Reaktivität aufweisen.

Eine weitere Klasse von geeigneten Photoinitiatoren (c) stellen die ionischen Farbstoff-Gegenionverbindungen (ionic dye-counter ion compound) dar, welche in der Lage sind, aktinische Strahlen zu absorbieren und freie Radikale zu erzeugen, die die Polymerisation der Acrylate (a) und gegebenenfalls (d) initiieren. Die erfindungsgemäßen Gemische, welche ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen enthalten, können auf diese Weise mit sichtbarem Licht im einstellbaren Wellenlängenbereich von 400—700 nm variabler gehärtet werden. Ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen und deren Wirkungsweise sind bekannt, beispielsweise aus der EP-A 223 587 und den US-Patenten 4 751 102; 4 772 530 und 4 772 541. Als Beispiele für geeignete ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen seien genannt die anionischen Farbstoff-Iodoniumionkomplexe, die anionischen Farbstoff-Pyrylliumionkomplexe und insbesondere die kationischen Farbstoff-Boratanionverbindungen der folgenden Formel



worin

X⁺ für einen kationischen Farbstoff steht und

R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander je ein Alkyl, Aryl, Alkaryl, Allyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl, eine alicyclische oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Gruppe bedeuten.

Besonders geeignete Photoinitiatoren, welche gewöhnlich in Kombination mit einem HeCd-Laser als Strahlenquelle verwendet werden, sind Acetophenone, wie 2,2-Dialkoxybenzophenone, und α-Hydroxyphenylketone, beispielsweise 1-Hydroxycyclohexylphenylketon oder (2-Hydroxyisopropyl)-phenylketon (= 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon).

Ein besonders bevorzugter Photoinitiator ist 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

Die erfindungsgemäßen Gemische können auch verschiedene Photoinitiatoren enthalten, welche gegenüber Strahlen von Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlängen verschieden strahlungsempfindlich sind. Man erreicht dadurch beispielsweise eine bessere Ausnützung einer UV/VIS-Lichtquelle, welche Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge ausstrahlt. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die verschiedenen Photoinitiatoren so ausgewählt und in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß bei den verwendeten Emissionslinien eine gleiche optische Absorption erzeugt wird.

Zur Verbesserung der Grünfestigkeit der vorgehärteten Formkörper empfiehlt es sich in manchen Fällen, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate beizufügen.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden daher Zusammensetzungen enthaltend die oben definierten Komponenten (a)–(c) und (d) ein oder mehrere von der Komponente (a) verschiedene polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate.

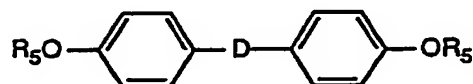
Als Verbindungen der Komponente (d) eignen sich beispielsweise die Diacrylat- und Dimethacrylatester von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen, wie 1,3- oder 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, ethoxyliertes oder propoxyliertes Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol F oder ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol S.

Solche Diacrylate und Dimethacrylate sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Produktbezeichnungen SR-348 für ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat, SR-349 für ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, SR 247 für Neopentylglykoldiacrylat und SR 344 für Polyethylenglykol-400-diacrylat von der Firma SARTOMER Company.

Weitere spezifische Beispiele für geeignete polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate sind:

~~1,1,1-Trimethylolpropantriacyrat oder -methacrylat, ethoxyliertes oder propoxyliertes Glycerintriacyrat, Pentaerythritolmonohydroxytriacyrat oder -methacrylat; auch höherfunktionelle Acrylate oder Methacrylate, wie z. B. Dipentaerythritolmonohydroxypentaacyrat oder Bistrimethylolpropanetetraacyrat. Solche Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich.~~

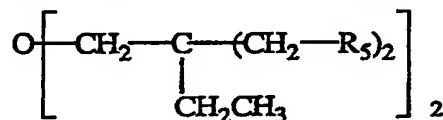
Die Komponente (d) ist aber vorzugsweise ein aliphatisches Urethan-Acrylat oder eine Verbindung der Formeln V–VIII



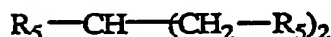
(V),



(VI),



(VII),

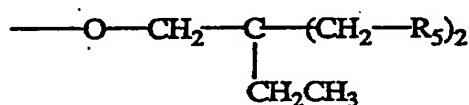


(VIII),

worin

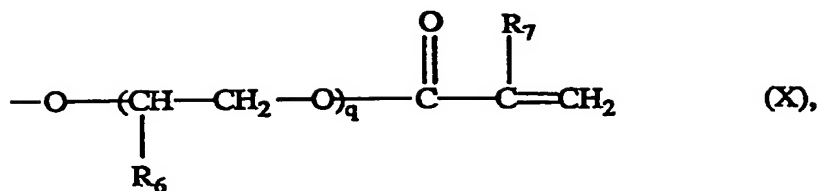
D eine direkte Bindung, –O–, –S–, –SO₂– oder –CR₈R₉ darstellt, wobei R₈ und R₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder –CF₃ stehen,

R₄ ein Wasserstoffatom, Methyl, Hydroxyl oder eine Gruppe der Formel IX bedeutet



(IX),

und R₅ einen Rest der Formel X darstellt



worin

q für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

R₆ und R₇ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder Methyl bedeuten.

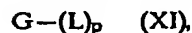
Die in den erfindungsgemäßen Gemischen als Komponente (d) zu verwendenden Urethanacrylate sind dem Fachmann bekannt und können in bekannter Weise hergestellt werden, indem man beispielsweise ein hydroxyl-terminiertes Polyurethan mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu dem entsprechenden Urethanacrylat umsetzt, oder indem man ein isocyanatterminiertes Präpolymer mit Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten zum Urethanacrylat umsetzt. Entsprechende Verfahren werden beispielsweise in den EP-A 1 14 982 und EP-A 1 33 908 offenbart. Das Molekulargewicht (MG) solcher Acrylate liegt im allgemeinen im Bereich von 400 bis 10 000, vorzugsweise zwischen 500 bis 7000. Urethanacrylate sind auch im Handel erhältlich und werden beispielsweise unter der Bezeichnung EBECRYL® von der Firma UCB, unter der Bezeichnung Uvithane® von der Firma Morton Thiokol oder unter den Produktbezeichnungen SR 9504, SR 9600, SR 9610, SR 9620, SR 9630, SR 9640 und SR 9650 von der Firma SARTOMER Company angeboten.

Bevorzugt werden als Urethanacrylate solche eingesetzt, die ein MG von 500—7000 aufweisen und insbesondere aus aliphatischen Edukten hergestellt worden sind.

Besonders bevorzugte Komponenten (d) sind das Urethanacrylat SR 9640 (SARTOMER Company), Pentaerythritoltetraacrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat und Dipentaerythritolpentaacrylat.

Es kann von Vorteil sein, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Formkörper zusätzlich weitere En-Verbindungen hinzuzufügen.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden daher Zusammensetzungen enthaltend die oben angegebenen Komponenten (a)—(c), gegebenenfalls (d) und (e) ein Polylen der Formel XI



worin

G einen p-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt,

p eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und

L für eine Gruppe der Formel XII steht



worin

T für —O—, —S—, —NR₁₂— oder —CR₁₃R₁₄— steht,

R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁—C₂₀-Alkyl, C₁—C₂₀-Alkoxy, Phenyl, Benzyl, C₃—C₂₀-Cycloalkyl, Thienyl, Furyl oder Pyridyl bedeuten, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Benzyl-, Cycloalkyl-, Thienyl-, Furyl- oder Pyridylgruppen gegebenenfalls durch eine oder mehrere Fluoratome, Chloratome, Nitro-, Acetoxy-, Acetamido-, Phenyl-, Benzyl-, Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkoxygruppen substituiert sind.

Die Polyene der Formel XI sind bekannt und beispielsweise im US-Patent 36 61 744 beschrieben. Das Molekulargewicht dieser Polyene beträgt in der Regel 64 bis 20 000, vorzugsweise 200 bis 10 000.

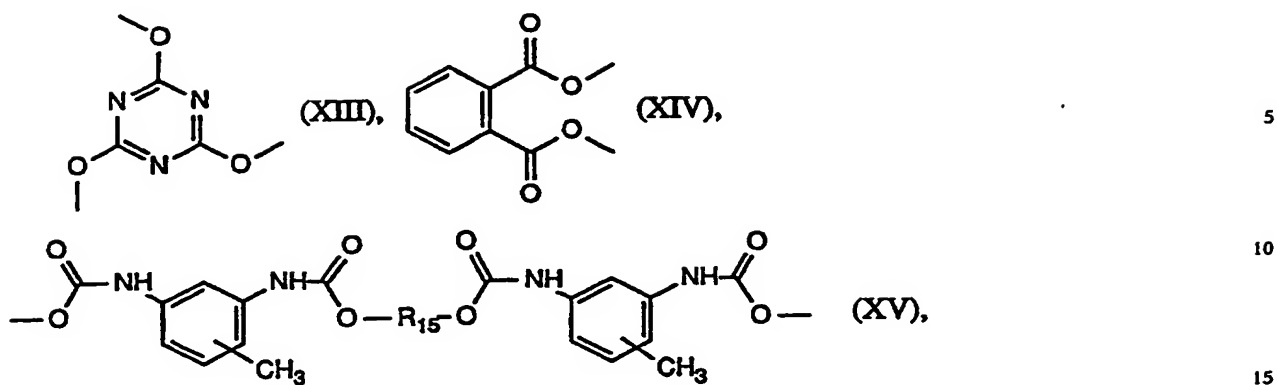
G in der Formel XI kann im Prinzip jeder 2—6-wertige organische Rest sein, sofern er keine reaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweist. In Frage kommen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Reste, die auch Heteroatome, wie S, O, N oder P aufweisen können. Es kann sich dabei auch um Reste handeln, die sich von polymeren Verbindungen, wie z. B. Polyurethanen, ableiten.

Vorzugsweise steht L in der Formel XI für Allyl oder Methallyl.

Beispiele für geeignete En-Verbindungen der Formel XI sind:

Bisphenol A-diallylether, Triallylisocyanurat, das Diaddukt von Diallylamin und Bisphenol A-diglycidylether und Diaddukte von Polyurethanen, erhältlich durch Reaktion von diisocyanat-terminierten Polyurethanen und Allylalkohol.

G stellt in der Formel XI bevorzugt einen Rest der Formeln XIII—XV dar



worin R_{15} für den Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen Hydroxylgruppen steht.

Besonders bevorzugt als Komponente (e) sind Triallylisocyanurat, Diallylphthalat und ein allyl-terminiertes Polyurethan, das durch Reaktion von Toluol-2,4-diisocyanat, Polyethylenglykol und Allylalkohol erhältlich ist.

Die Mengenverhältnisse der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu verwendenden Komponenten (a)–(c) und gegebenenfalls (d) und (e) können, je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil, in weiten Bereichen variieren.

Die Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls (e) werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis von isolierten C–C-Doppelbindungen zu SH-Gruppen 4 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere 1,5 : 1 bis 0,75 : 1, beträgt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung (Komponenten a–e),

10–95 Gew.-%, insbesondere 20–80 Gew.-%, der Komponente (a),

10–75 Gew.-%, insbesondere 20–50 Gew.-%, der Komponente (b),

0,5–15 Gew.-%, insbesondere 1–8 Gew.-%, der Komponente (c),

0–40 Gew.-%, insbesondere 10–30 Gew.-%, der Komponente (d),

0–40 Gew.-%, insbesondere 10–30 Gew.-%, der Komponente (e).

Falls erwünscht können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Additive zugesetzt werden, beispielsweise Stabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren, Polymerisationsinhibitoren, wie z. B. p-Methoxyphenol oder Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Trennmittel, Benetzungsmittel, Verlaufsmittel, Sensibilisatoren, Antiabsetzmittel, oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Pigmente oder Füllstoffe.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen einzelner Komponenten und anschließendes Vermischen dieser Vormischungen oder durch Vermischen aller Komponenten mittels üblicher Vorrichtungen, wie Rührbehälter, zweckmäßig in Abwesenheit von Licht und gegebenenfalls bei leicht erhöhter Temperatur.

Die erfindungsgemäßen, photoempfindlichen Zusammensetzungen können durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung, beispielsweise mittels Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen, UV- oder VIS-Licht, das heißt, mit elektromagnetischer Strahlung oder Teilchenstrahlung im Wellenlängenbereich von 280–650 nm, polymerisiert werden. Besonders geeignet sind Laserstrahlen von He/Cd-, Argon- oder Stickstoff- sowie Metaldampf- und NdYAG-Lasern mit vervielfachter Frequenz. Es ist dem Fachmann bekannt, daß für jede gewählte Lichtquelle die geeigneten Photoinitiatoren ausgewählt und gegebenenfalls sensibilisiert werden müssen. Man hat erkannt, daß die Eindringtiefe der Strahlung in die zu polymerisierende Zusammensetzung und die Arbeitsgeschwindigkeit in direktem Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten und der Konzentration der Photoinitiatoren stehen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch verschiedene Photoinitiatoren enthalten, welche gegenüber Strahlen von Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge verschieden strahlungsempfindlich sind. Man erreicht dadurch beispielsweise eine bessere Ausnützung einer UV/VIS-Lichtquelle, welche Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge ausstrahlt. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die verschiedenen Photoinitiatoren so ausgewählt und in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß bei den verwendeten Emissionslinien eine gleiche optische Absorption erzeugt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Polymerisieren der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, indem diese mit aktinischem Licht bestrahlt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise als Beschichtungsmittel, Photoresists, Klebstoffe oder lichtempfindliche Gießharze verwendet werden.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen trotz hoher Photoempfindlichkeit einen sehr niedrigen Curl-Faktor auf und liefern nach vollständiger Aushärtung Formkörper mit guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere hoher Flexibilität. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich deshalb insbesondere als Basisharze für die Stereolithographie.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung mittels eines lithographischen Verfahrens, insbesondere

re eines stereolithographischen Verfahrens, wobei die Oberfläche einer Schicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ganzflächig oder in einem vorbestimmten Muster mit einer UV/VIS-Lichtquelle bestrahlt wird, so daß sich in den bestrahlten Bereichen eine Schicht in einer gewünschten Schichtdicke verfestigt, dann eine neue Schicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der verfestigten Schicht gebildet wird, die ebenfalls ganzflächig oder in einem vorbestimmten Muster bestrahlt wird, und wobei durch wiederholtes Beschichten und Bestrahlen dreidimensionale Gegenstände aus mehreren aneinander haftenden, verfestigten Schichten erhalten werden.

Bei diesem Verfahren wird als UV/VIS-Lichtquelle vorzugsweise ein Laserstrahl verwendet, der in einer besonders bevorzugten Ausführungsform computergesteuert ist.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Beschichtungsmittel eingesetzt, so erhält man klare und harte Beschichtungen auf Holz, Papier, Metall, Keramik oder anderen Oberflächen. Die Beschichtungsdicke kann dabei sehr variieren und etwa von 1 µm bis etwa 1 mm betragen. Aus den erfindungsgemäßen Gemischen können Reliefbilder für gedruckte Schaltungen oder Druckplatten direkt durch Bestrahlen der Gemische hergestellt werden, beispielsweise mittels eines computergesteuerten Laserstrahls geeigneter Wellenlänge oder unter Anwendung einer Photomaske und einer entsprechenden Lichtquelle.

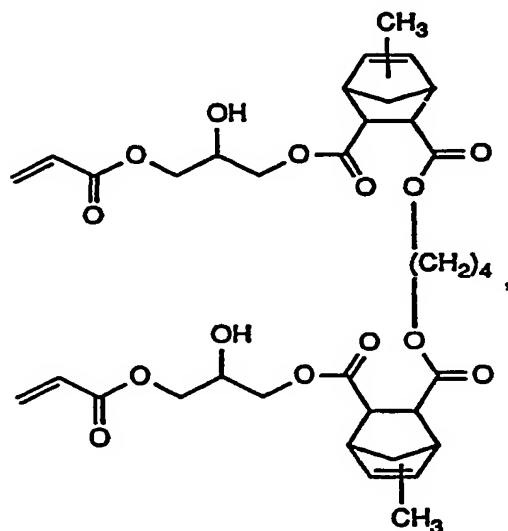
Eine weitere Verwendungsmöglichkeit ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als photohärtbare Klebstoffe.

Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von photopolymerisierten Schichten, insbesondere in Form von dreidimensionalen Gegenständen, die aus mehreren aneinander haftenden, verfestigten Schichten aufgebaut sind.

Beispiele

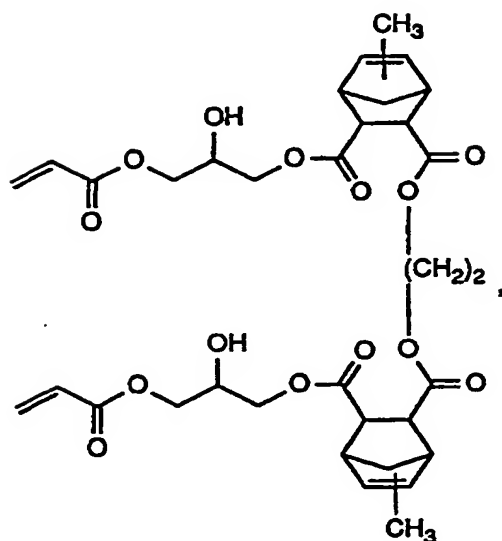
In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen werden die folgenden Komponenten eingesetzt:

Nobornen-Acrylat 1



Hergestellt gemäß EP-A 104491 aus Methyl-Nadicanhydrid, 1,4-Butandiol und Glycidylacrylat.

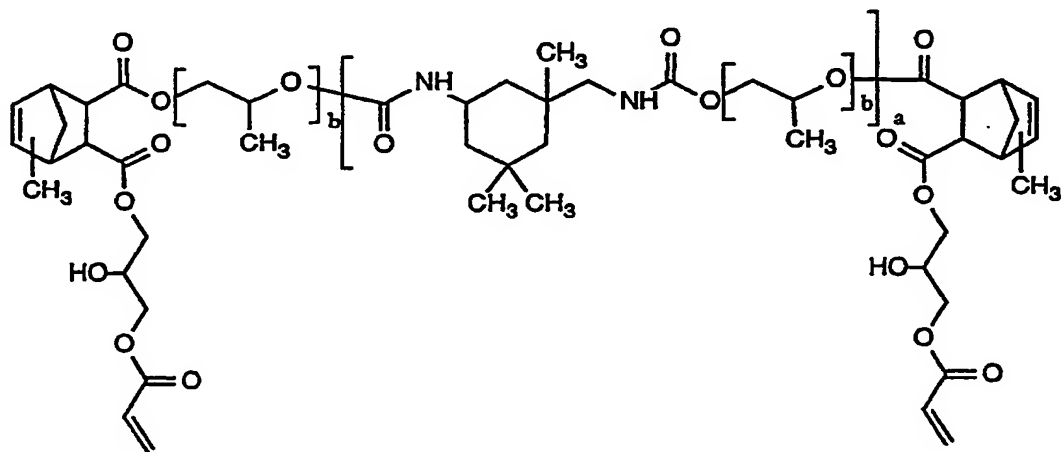
Norbornen-Acrylat 2



Hergestellt gemäß EP-A 104491 aus Methyl-Nadicinanhydrid, Ethylenglykol und Glycidylacrylat.

Norbornen-Acrylat 3

Polymer der folgenden Struktur:



das folgendermaßen hergestellt wird:

5,56 g (0,025 mol) Isophorondiisocyanat und 0,05 g Benzoylchlorid werden unter Rühren auf 40°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,06 g Dibutylzinn-dilaurat werden 100 g Polypropylenglykol (DESMOPHEN® 1900, Bayer; 0,1 val OH-Gruppen) zugetropft. Das Gemisch wird ca. 3 h bei 40°C, dann weitere 3 h bei 60–80°C gerührt, bis der Isocyanatgehalt auf < 0,1 val/kg abgesunken ist. Anschließend werden 8,9 g (0,05 mol) Methyl-Nadicanhydrid und 0,57 g Benzyltrimethylamin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4–5 h bei 70°C gerührt. Nach Hinzufügen von 1 g Tetraethylammoniumbromid und 0,25 g Hydrochinonmonomethylether werden 6,41 g Glycidylacrylat zugetropft. Das Gemisch wird so lange gerührt, bis der Epoxidgehalt auf < 0,07 val/kg abgesunken ist (ca. 17 h), wobei ein viskoses weißliches Harz erhalten wird. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) wird ein Molekulargewicht $M_n = 910$ bzw. $M_w = 7250$ bestimmt.

Dithiol 1:

Polyethylenglykol-bis(β -mercaptopropionat), hergestellt gemäß US-Patent 3 661 744 aus β -Mercaptopropionsäure und Polyethylenglykol (DESMOPHEN® 1600, MG = 1600, Bayer);

Dithiol 2:

Polytetrahydrofurandiol-bis(β -mercaptopropionat), hergestellt gemäß US-Patent 3 661 744 aus β -Mercaptopro-

pionsäure und Polytetrahydrofuran diol (MG = 1000);

Dithiol 3:

Polypropylenglykol-bis(β -mercaptopropionat), hergestellt gemäß US-Patent 3 661 744 aus β -Mercaptopropionsäure und Polypropylenglykol (DESMOPHEN® 1900, MG = 1900, Bayer);

Polythiol 4:

Pentaerythritol-tetrakis(β -mercaptopropionat);

SR 295:

Pentaerythritoltetraacrylat (Sartomer);

SR 348:

ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat (Sartomer);

SR 399:

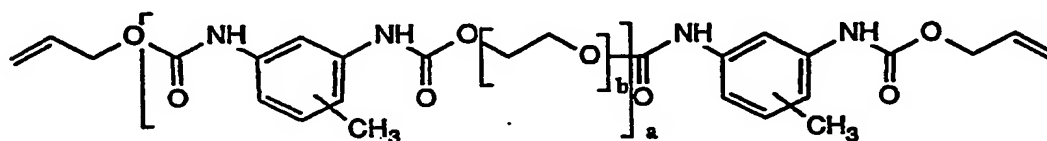
Dipentaerythritolpentaacrylat (Sartomer);

SR 9640:

aliphatisches Urethan-Acrylat mit einem Molekulargewicht von 1300 und einer Viskosität von 18 Pa · s bei 60°C (Sartomer);

allyl-terminiertes PU:

allyl-terminiertes Polyurethan (mittleren Molekulargewicht $M_n = 1700$ und $M_w = 3900$) der folgenden Struktur:



Hergestellt gemäß US-Patent 3 661 744 aus Polyethylenglykol (DESMOPHEN® 1600, Bayer), 2,4-Diisocyanatotoluol und Allylalkohol.

Beispiel 1

76,1 g Norbornen-Acrylat 1, 19,9 g Polythiol 4, 3,85 g 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und 0,15 g Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat werden bei 60°C gemischt. Die resultierende homogene flüssige Mischung weist eine Viskosität von 1230 mPa · s bei 30°C auf.

Ein aus diesem Gemisch mit Hilfe eines He/Cd-Lasers (40 mJ/cm²) gehärteter Formkörper (Grünling) weist einen Elastizitätsmodul (DIN 53 371; green strength) von 4,6 N/mm² auf.

Zur vollständigen Aushärtung wird der Grünling 30 min mit UV/VIS-Licht bestrahlt. Der Formkörper weist anschließend folgende Eigenschaften auf:

Elastizitätsmodul: 754 N/mm²

Reißdehnung: 14,4%

Beispiele 2—12

Es werden wie in Beispiel 1 Formulierungen aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt und zu dreidimensionalen Formkörpern verarbeitet. Die Eigenschaften der flüssigen Mischungen, der Grünlinge und der ausgehärteten Formkörper sind in der Tabelle 2 angegeben.

Der Curl-Faktor ist in der Stereolithographie ein bekanntes Maß, um die Schwundphänomene verschiedener Mischungen miteinander zu vergleichen (siehe z. B. "Proceedings Second International Conference on Rapid Prototyping", Dayton, Ohio (1991)). Die angegebenen Curl-Faktoren werden an Formkörpern bestimmt, die mit einer Schichtdicke von 0,025 mm aufgebaut wurden.

Zur Bestimmung der Photoempfindlichkeit wird eine Serie von Linien bei verschiedenen Energien mit dem Laser gehärtet. Die Dicke der erhaltenen Linien wird gegen den Logarithmus der verwendeten Laserenergien aufgetragen. Die erhaltene Steigung wird als D_p , die Energie bei Dicke 0 als E_{crit} bezeichnet.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Beispiele 1-12 (Mengenangaben in g)

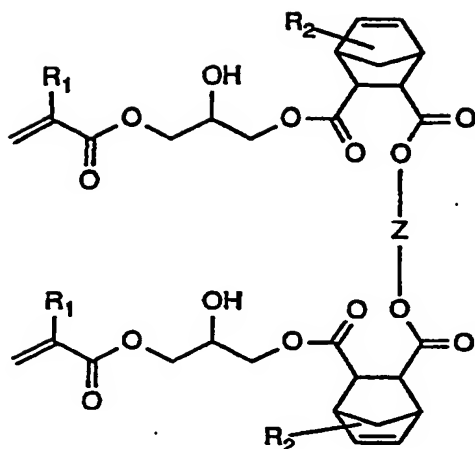
Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Norbornen-Acrylat 1	76,1	37,1	31,7	41,6	32,4	25,6	17,3	20,35	25,6	18,7	25,6	28,0
Norbornen-Acrylat 2						38,4	34,65	30,5	38,4	31,3		24,0
Norbornen-Acrylat 3											38,4	
Dithiol 1												
Dithiol 2												
Dithiol 3												
Polythiol 4	19,9	40,4	32,5	23,2	31,2							
1-Hydroxycyclohexylphenylketon	3,85	3,85	3,85	3,85	3,84	3,85	4,5	4,0	3,84	3,85	3,85	4,5
Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16							
p-Methoxyphenol						0,15	0,17	0,15	0,16	0,15	0,15	0,15
SR 295						16,0	21,7	12,5		23,0	16,0	21,35
SR 348						16,0	21,7	12,5	16,0	23,0	16,0	22,0
SR 355				10,4								
SR 399												
SR 9640					16,2				16,0			
Triallylisocyanurat		18,5	15,9	20,8	16,2							
Diallylphthalat			15,9									
allyl-terminiertes PU												

Tabelle 2: Eigenschaften der flüssigen Mischungen, der Grünlinge und der ausgehärteten Formkörper

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Viskosität der der flüssigen Mischung bei 30 °C [mPa · s]	1230	523	1290	286	2300	3810	4210	4140	9820	8250	10200	2670
Eigenschaften der Grünlinge:												
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	4,6	1,9	0,8	1,6	5,2	2,1	1,4	1,1	2,3	9,2	3,9	7,1
Reissdehnung [%]						19,7	25,2	26,8	20,5	14,8	13,3	12,2
Eigenschaften der ausgehärteten Formkörper:												
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	754	1807	672	1123	1046	506	422	278	452	850	258	432
Reissdehnung [%]	14,4	7,1	21,9	3,3	22,3	7,5	7,0	10,8	5,6	3,9	6,2	4,9
Curl-Faktor CF 6						0,05	0,04	0,06	0,10	0,09	0,10	0,08
CF 11						0,08	0,04	0,10	0,10	0,07	0,12	0,09
D _p [µm]						192	192	156	224	225	200	209
E _{crit.} [mJ/cm ²]						9,07	0,52	9,35	7,53	6,56	7,05	10,0

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend
(a) ein Diacrylat oder Dimethacrylat der Formel I

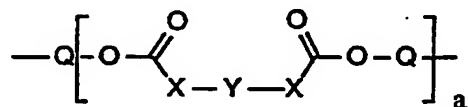


(I),

worin

 R_1 Wasserstoff oder Methyl ist, R_2 Wasserstoff, $C_1 - C_{20}$ -Alkyl oder $C_2 - C_6$ -Alkenyl bedeutet und

Z für einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2–18 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest der Formel II



(II),

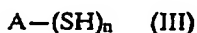
steht, worin

Y einen bivalenten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 2–18 Kohlenstoffatomen darstellt,

X eine direkte Bindung oder $-NH-$ bedeutet,

Q für den Rest eines aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diols oder eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen steht und a eine Zahl von 0 bis 20 ist;

(b) ein Polythiol der Formel III mit einem Molekulargewicht zwischen 80 und 20 000



worin

A einen n-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt und

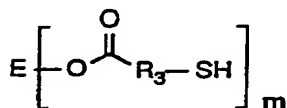
n eine ganze Zahl von 2 bis 20 ist; und

(c) einen Photoinitiator.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel I, worin $Z = (CH_2)_x$ bedeutet und x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, oder Z für einen Rest der Formel II steht, worin $X = NH$ bedeutet.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff ist, R_2 Methyl bedeutet, Z für Dimethylen, Tetramethylen oder einen Rest der Formel II steht, worin Y den Rest des Isophorondiamins oder des 2,4-Diamintoluols nach dem Entfernen der Aminogruppen darstellt, X für $-NH-$ steht und Q der Rest eines Polyethylenglykols oder eines Polypropylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen ist.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) eine Verbindung der Formel IV



(IV),

worin

E einen m-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt,

 R_3 einen gesättigten aliphatischen Rest mit 2–10 Kohlenstoffatomen und

m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, worin R_3 in der Formel IV für Ethylen steht.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, worin in der Formel IV m für 2 oder 4 steht und E, wenn m gleich 2 ist, den Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen darstellt oder, wenn m gleich 4 ist, den Rest des Pentaerythrits nach dem Entfernen der endständigen OH-Gruppen bedeutet.

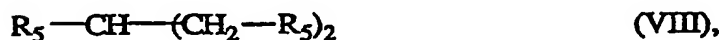
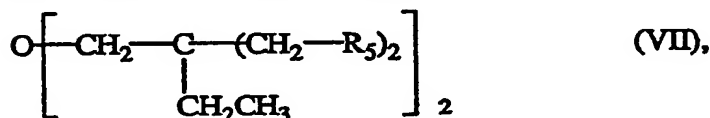
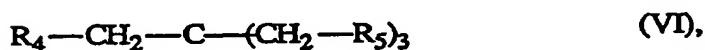
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) Pentaerythritol-tetrakis(β -mercaptopropionat), Polyethylenglykol-bis(β -mercaptopropionat), Polypropylenglykol-bis(β -mercaptopropionat) oder Polytetrahydrofurandiol-bis(β -mercaptopropionat).

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich

(d) ein oder mehrere von der Komponente (a) verschiedene polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate.

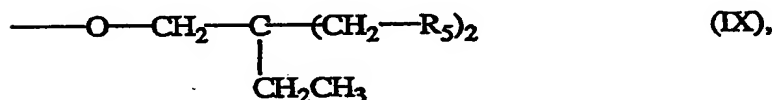
10. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, enthaltend als Komponente (d) ein aliphatisches Urethan-Acrylat oder eine Verbindung der Formeln V–VIII



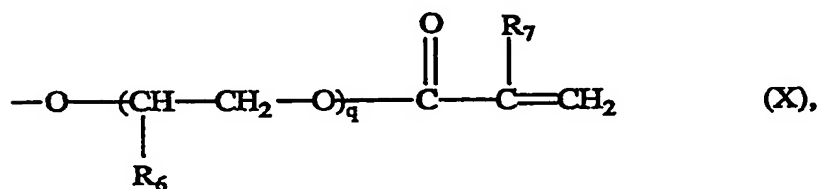
worin

D eine direkte Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{CR}_8\text{R}_9$ darstellt, wobei R_8 und R_9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder $-\text{CF}_3$ stehen,

R_4 ein Wasserstoffatom, Methyl, Hydroxyl oder eine Gruppe der Formel IX bedeutet



und R_5 einen Rest der Formel X darstellt



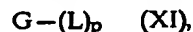
worin

q für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

R_6 und R_7 unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder Methyl bedeuten.

11. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich

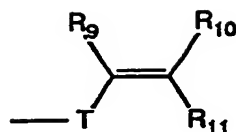
(e) ein Polyen der Formel XI



worin

G einen p-valenten organischen Rest ohne reaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen darstellt,

p eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und L für eine Gruppe der Formel XII steht



(XII),

5

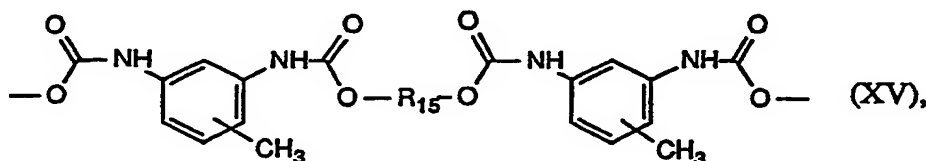
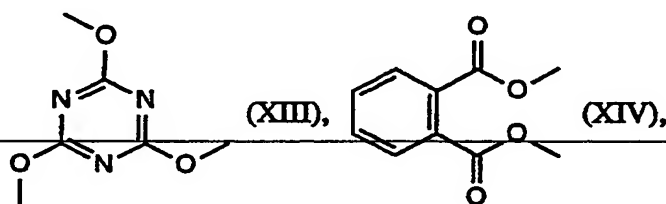
worin

T für —O—, —S—, —NR₁₂— oder —CR₁₃R₁₄— steht,

R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁—C₂₀-Alkyl, C₁—C₂₀-Alkoxy, Phenyl, Benzyl, C₅—C₂₀-Cycloalkyl, Thienyl, Furyl oder Pyridyl bedeuten, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Benzyl-, Cycloalkyl-, Thienyl-, Furyl- oder Pyridylgruppen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro-, Acetoxy-, Acetamido-, Phenyl-, Benzyl-, Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkoxygruppen substituiert sind.

12. Zusammensetzungen nach Anspruch 11, enthaltend als Komponente (e) eine Verbindung der Formel (XI), worin L für Allyl oder Methallyl steht.

13. Zusammensetzungen nach Anspruch 11, enthaltend als Komponente (e) eine Verbindung der Formel (XI), worin G einen Rest der Formeln XIII—XV



darstellt, worin R₁₅ für den Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der endständigen Hydroxylgruppen steht.

14. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend die Komponenten (a) und (b) in solchen Mengen, daß das Molverhältnis von isolierten C—C-Doppelbindungen zu SH-Gruppen 4 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.

15. Zusammensetzungen nach Anspruch 11, enthaltend die Komponenten (a), (b) und (c) in solchen Mengen, daß das Molverhältnis von isolierten C—C-Doppelbindungen zu SH-Gruppen 4 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.

16. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung (Komponente a—e),

10—95 Gew.-% der Komponente (a),
10—75 Gew.-% der Komponente (b) und
0,5—15 Gew.-% der Komponente (c).

17. Zusammensetzungen nach Anspruch 9 enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung,

0—40 gew.-% der Komponente (d).

18. Zusammensetzungen nach Anspruch 11 enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung,

0—40 Gew.-% der Komponente (e).

19. Verfahren zum Polymerisieren der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, indem diese mit aktinischer Strahlung bestrahlt werden.

20. Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen aus einer photoempfindlichen Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 mittels Stereolithographie, wobei die Oberfläche einer Schicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ganzflächig oder in einem vorbestimmten Muster mit UV- oder VIS-Licht bestrahlt wird, so daß sich in den bestrahlten Bereichen eine Schicht in einer gewünschten Schichtdicke verfestigt, dann eine neue Schicht aus den erfindungsgemäßen Gemischen auf der verfestigten Schicht gebildet wird, die ebenfalls ganzflächig oder in einem vorbestimmten Muster bestrahlt wird, und wobei durch wiederholtes Beschichten und Bestrahlen dreidimensionale Gegenstände aus mehreren aneinander haftenden, verfestigten Schichten erhalten werden.

21. Verfahren gemäß Anspruch 20, worin die UV/VIS-Lichtquelle ein Laserstrahl, vorzugsweise ein compu-

tergesteuerter Laserstrahl, ist.

22. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von photopolymerisierten Schichten, insbesondere in Form von dreidimensionalen Gegenständen, die aus mehreren aneinander haftenden, verfestigten Schichten aufgebaut sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.